

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-223628

(43)Date of publication of application : 21.08.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/316
H01L 21/324
H01L 21/8234
H01L 27/088
H01L 21/8238
H01L 27/092

(21)Application number : 09-021582

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 04.02.1997

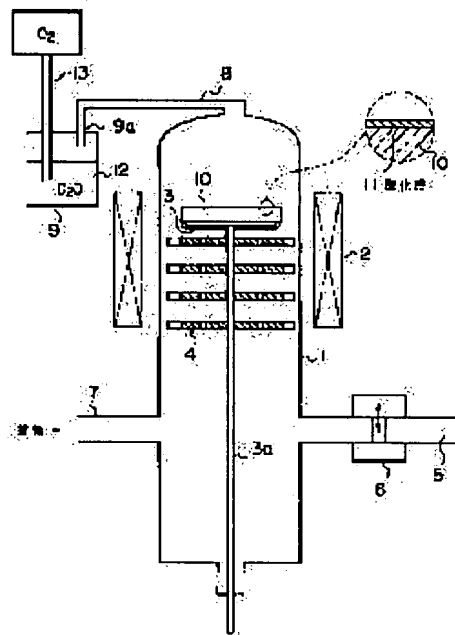
(72)Inventor : NAKANISHI TOSHIRO
ISHIKAWA KENJI

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To introduce more heavy hydrogen bonds into an oxide film by forming the oxide film by oxidizing a semiconductor layer in an atmosphere containing the vapor of heavy hydrogen.

SOLUTION: A p-type silicon wafer 10 is placed on a wafer carrier 3 and the inside of an oxidizing furnace 1 is adjusted to the atmospheric pressure and, at the same time, the atmosphere in the internal upper section of the furnace 1 is set at a prescribed temperature by means of a heater 2 and maintained at the temperature. Then a heavy hydrogen solution 12 is bubbled by introducing an oxygen gas into the solution 12 as a carrier gas. While the solution 12 is bubbled, an oxide film 11 is formed by oxidizing the semiconductor layer 10 in an atmosphere containing heavy hydrogen vapor by introducing the heavy hydrogen vapor produced when the solution 12 is bubbled into the internal upper section of the furnace 1 through a vapor introducing pipe 8. Therefore, heavy hydrogen bonds can be prevented from being cut off by hot carriers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

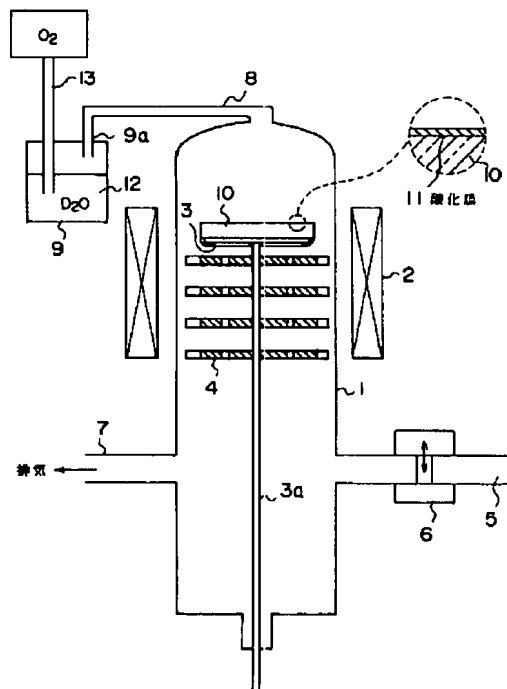
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重水の蒸気を含んだ雰囲気中で半導体層を酸化して酸化層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記酸化層を形成した後に、前記酸化層を不活性ガス雰囲気中でアニールする工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 酸素ガス、不活性ガス、希ガス又は酸化窒素ガスのいずれかのキャリアガスを用いて重水を導入した雰囲気中で、半導体層を酸化して酸化膜を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 重水素を酸素と燃焼させて生成された重水の蒸気を含む雰囲気中で、半導体層を酸化して酸化層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 気相成長によって形成された誘電体膜を重水の蒸気を含む雰囲気中に置いて該誘電体膜を酸化する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記誘電体膜を前記雰囲気中に置く前に、前記誘電体膜を不活性ガス雰囲気中でアニールすることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 シリコン酸化膜を、重水蒸気を含む雰囲気中でアニールする工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、酸化工程を含む半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 論理素子に用いる超微細 CMOS デバイスにおいては、素子の微細化の進歩に比べて電源電圧の低減の程度が遅い。このため、微細化が進むほど、例えば MOS トランジスタのドレイン端でホットエレクトロンが発生し易くなり、発生したホットエレクトロンがゲート酸化膜に注入されることになる。

【0003】 そして、ホットエレクトロンによりゲート酸化膜が劣化すると、電子がゲート酸化膜中に捕獲され易くなるので、ドレイン電源が低下したり閾値電圧が変動したりする問題がある。そのようなゲート酸化膜の劣化が生じるのは、ゲート酸化膜中でのシリコンと水素の結合 (Si-H)、シリコンと水酸基の結合 (Si-OH) がホットエレクトロンによって切断され、電子捕獲準位となるダングリングボンド (未結合手) が発生するからである。

【0004】 したがって、電子捕獲準位を少なくするためには、Si と他の原子の結合を解きにくくすれば良い。そのような方法として、水素の 2 倍の質量をもつ重水素 (以下、D と表す) でシンター処理をすることにより、ゲート酸化膜中のシリコンのダングリングボンドを

重水素 (D) 又は重水基 (OD) に結合させて、Si-D 結合、Si-OD 結合に変えてしまい、ホットキャリア寿命を延ばしてゲート酸化膜を通過させるようにする方法もある。

【0005】 そのような方法は、J. W. Lyding, et al., "Reduction of hot carrier degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing", Appl. Phys. Lett. 68, 2526 (1996) に記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、そのようなシンター処理は MOS トランジスタのパターニングの後の最終工程で行われるので、その前に行われる酸化、化学気相成長 (CVD)、エッチングなどの各工程においてゲート酸化膜中のダングリングボンドは水素 (H) 原子との結合、水酸基 (OH) との結合で埋まってしまい、ホットキャリア対策には不十分であった。

【0007】 本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、酸化膜中に従来よりも多くの重水素結合を取り込むことができる工程を含む半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記した課題は、図 1 に例示するように、重水の蒸気を含んだ雰囲気中で半導体層 10 を酸化して酸化膜 11 を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。その半導体装置の製造方法において、前記酸化シリコン層 11 を形成した後に、前記酸化シリコン層 11 を不活性ガス雰囲気中でアニールする工程を含むことを特徴とする。

【0009】 上記した課題は、図 1 に例示するように、酸素ガス、不活性ガス、希ガス又は酸化窒素ガスのいずれかのキャリアガスを用いて重水を導入した雰囲気中で、半導体層 10 を酸化して酸化膜 11 を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。上記した課題は、図 5 に例示するように、重水素を酸素と燃焼させて生成された重水の蒸気を含む雰囲気中で、半導体層を酸化して酸化層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。

【0010】 図 7 に例示するように、気相成長によって形成された誘電体膜 14 を重水の蒸気を含む雰囲気中に置いて該誘電体膜 14 を酸化する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。その半導体装置の製造方法において、前記誘電体膜 14 は、シリコン窒化膜、シリコン酸化窒化膜、シリコン酸化膜又はタンタル酸化膜のいずれかであることを特徴とする。

【0011】 その半導体装置の製造方法において、前記誘電体膜 14 を前記雰囲気中に置く前に、前記誘電体膜を不活性ガス雰囲気中でアニールすることを特徴とする。

上記した課題は、シリコン酸化膜を、重水蒸気を含む雰囲気中でアニールする工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。次に、本発明の作用について説明する。

【0012】本発明によれば、重水の蒸気を含む雰囲気中で半導体層を酸化して酸化膜を形成している。その酸化膜中には、重水とシリコン (Si) には重水素 (D) 又は重水酸基 (OD) が結合して存在している。重水素は、水素に比べて質量が2倍であり、シリコンと水素、水酸基との結合に比べて振動が抑制されるので、ホットキャリアに対して結合が切れにくくなっている。しかも、重水素の拡散は水素の拡散に比べて遅いので、これもまた重水素結合が抜けにくい一因である。

【0013】したがって、酸化膜の成長の際に重水の蒸気を用いることにより、酸化膜中のSi-Dの結合、Si-ODの結合が増えるので、そのような酸化膜をゲート酸化膜として使用すると、ホットエレクトロン耐性が大きくなり、ゲート酸化膜中の電子や正孔の捕獲を抑制して閾値電圧の変動が少なくなる。なお、Si-Dの結合、Si-ODの結合が多すぎる場合には、アニールによってSi-D、Si-ODを減らすことができる。

【0014】また、本発明によれば、重水の蒸気を用いて誘電体膜を酸化すると、その誘電体膜に含まれている水素が抜けてSi-Dの結合、Si-ODの結合が形成される。したがって、そのような酸化された誘電体膜をコンデンサの誘電体膜として用いると、その閾値が変化しにくくなる。なお、誘電体膜を予めアニールしておけば、水素の抜けが促進され、Si-Dの結合、Si-ODの結合が形成が容易になる。

【0015】

【発明の実施の形態】そこで、以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

(第1実施形態) 図1は、本発明の第1実施形態の酸化処理に使用する酸化装置を示す構成図である。

【0016】図1において符号1は、酸化装置における石英製の縦型の酸化炉1で、その上部の外周には抵抗加熱、ランプ加熱等によるヒータ2が配置されていて、その上部の内部空間は均熱帯となっている。また、酸化炉1の内部空間は、支持棒3aに支えられたウェハキャリア3とその下のパッファ板4を収納し且つ上下に移動できるスペースとなっている。そのパッファ板4は、酸化炉1の上部から下部への熱伝導を遮蔽するとともに、酸化炉1内の均熱性を向上するために設けられている。

【0017】また、酸化炉1の側部には、ゲートバルブ6を介してウェハ搬送室5が接続され、ここにウェハ10を通すことにより、ウェハ10をウェハキャリア3に取り付けたり外部に取り出すように構成されている。さらに、酸化炉1の別の側部には、炉内のガスを排気するための排気管7が接続され、また、酸化炉1の天部には蒸気導入管8の一端が接続されている。

【0018】その蒸気導入管8の他端は、酸化炉1の外部に設けたバブリング槽9のガス排出口9aに接続されている。バブリング槽9に貯えられた重水 (D_2O) の液12は、液12内に差し込まれたキャリアガス導入管13からのキャリアガス、例えば酸素ガス、酸化窒素ガス、希ガス、不活性ガスのいずれかによるバブリングによって気化されて酸化炉1に排出されるようになっている。

【0019】希ガスとしては、例えばアルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、クリプトンガスなどがあり、不活性ガスとしては例えば希ガス、窒素ガスがあり、酸化窒素ガスとしては例えばNO、 N_2O のような一酸化窒素ガスがある。なお、図1において、ウェハキャリア3は、ウェハ10を1枚だけ載置するような構造になっているが、間隔を置いてウェハ10を複数枚重ねて搭載できるような構造のものであってもよく、搭載枚数は、特に限定されるものではない。

【0020】次に、このような酸化装置を用いてウェハ10の表面に酸化膜を形成する工程について説明する。まず、ゲートバルブ6を開け、ウェハ搬送室5を通してウェハキャリア3上にP型のシリコンのウェハ10を載置し、ついでゲートバルブ6を閉める。そのシリコン基板10はCZ法によって結晶化されたもので、その上面は(100)面となっている。

【0021】そして、酸化炉1内を大気圧にするとともに、ヒータ2の加熱によって酸化炉1内の上部の雰囲気を800℃に設定し、この状態を維持する。次に、バブリング槽9内の重水の温度を95℃に保持しながら、重水の液12にキャリアガスとして酸素ガスを流量6SLMで導入して重水の液12をバブリングする。そして、バブリングにより蒸気になった重水を蒸気導入管8を通して酸化炉1の上部に導入した。

【0022】そして、シリコン基板の表面を30分酸化したところ、図1の破線で囲んだ図に示すように約100Åの膜厚の酸化膜11が形成された。次に、重水の蒸気を使用してシリコンウェハ10の(100)面を酸化した場合と、水 (H_2O) の蒸気を使用してシリコンウェハ10の(100)面を酸化した場合とでは、成長した酸化膜にどのような違いがあるかを実験した。水の蒸気は、図1のバブリング槽9に重水の代わりに水を入れたものであり、その中の水の温度を95℃に設定した。その他の条件は、重水の蒸気を使用する場合と同様にした。

【0023】なお、重水の蒸気を用いて形成された酸化膜11を以下に重水酸化膜といい、水の蒸気を用いて形成された酸化膜を以下に軽水酸化膜という。重水は水よりも沸点が1℃ほど高く、重水蒸気を用いて30分で重水酸化膜11を形成した場合と、水蒸気を用いて30分で軽水酸化膜を形成した場合とでは、図2に示すように、重水酸化膜11の膜厚が軽水酸化膜の膜厚に比べて

3割程度薄くなった。

【0024】次に、重水酸化膜11を10nm、軽水酸化膜を10nmの厚さに形成し、それらの膜の界面単位密度 D_{IT} (density of interface of trap) を調べた。酸化膜を形成した後の D_{IT} は、図3のようになり、重水酸化膜11と軽水酸化膜とでは D_{IT} に差はない。これは、重水素(D)も水素(H)も化学的性質が同じなためである。

【0025】さらに、重水酸化膜11と軽水酸化膜を電界中に置き、それらの膜に $1 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2$ の電子を注入したところ、 D_{IT} は図4に示すようになり、重水酸化膜の D_{IT} は軽水酸化膜の D_{IT} に比べて2桁も小さくなった。以上のように酸化種として重水を用いてシリコンウェハ10に酸化膜11を形成した方が、酸化膜中或いはシリコンと酸化膜の界面でのストレスが緩和され、ダングリングボンドを重水素で終端することになり、捕獲される電子の数が少なくなることがわかる。

【0026】しかも、重水素は、普通の水素の2倍の質量を持つことから、 Si-OH 、 Si-H に比べて、 Si-D 、 Si-OD の振動は抑制されることになる。即ち、ホットな電子や正孔によって結合にエネルギーが与えた場合には、ゼロ点振動が抑制されている Si-D 結合、 Si-OD 結合の結合距離は伸びきってしまう確率、即ち結合が切れてしまう確率が低くなる。重水素は、水素に比べて拡散が遅いことも重水素結合が抜けにくい一因と考えられる。

【0027】ところで、重水蒸気を導入する場合にキャリアガスとして酸化窒素ガスを用いると、シリコンウェハ10の表面では重水酸化だけでなく窒化が同時に並行して進むので、シリコンウェハ10と酸化膜の界面に窒素も導入することになり、シリコンに窒素を結合されて歪みが低減されるので、ホットキャリア耐性が向上することになる。そして、それでも埋めきれない結合を重水素で終端することになるので、アルゴン等の希ガスを使用する場合よりも酸化膜11内又はシリコン・酸化膜界面で捕獲される電子の数はさらに少なくなる。

(第2実施形態) 第1実施形態では、重水の蒸気をバブリングによって生成させているが、その他に図5に示すような方法によってもよい。

【0028】図5において、重水素パイロジェニック20は、重水素を導入する第1の管21と酸素を導入する第2の管22が接続され、第1の管21は、先端が細くなった噴射管23の後端に接続され、また、第1の管21の周囲に第2の管22の先が向けられている。そして、第1の管21に重水素ガスを送り、第2の管22に酸素ガスを送り、噴射管23の先端を着火すると、重水素と酸素は燃焼により化合して重水の蒸気となり、その蒸気は、蒸気導入管8を通して酸化炉1の上部に供給される。

【0029】その酸化炉1におけるシリコンウェハ10

上の重水酸化膜11の形成は、第1実施形態と同じようにして行われるので、省略する。なお、この実施例では、重水素と酸素の燃焼を酸化炉1の外で行う外部燃焼方式を採用したが、酸化炉1内でその燃焼を起こさせる内部燃焼方式を採用してもよい。

(第3実施形態) 第1又は第2実施形態に示した酸化方法を取り入れたMOSトランジスタの形成方法を次に説明する。

【0030】まず、図6(a)に示すように、p型のシリコン基板31表面のうちトランジスタ形成領域を囲む部分にフィールド酸化膜32を形成する。次に、図6(b)に示すように、シリコン基板31の温度を800℃に加熱しながら、シリコン基板31表面のトランジスタ形成領域に重水の蒸気を供給し、その表面に酸化シリコンよりなるゲート酸化膜33を形成する。このゲート酸化膜33にはシリコンと重水の結合である Si-D 又は Si-OD の結合が含まれる。

【0031】これに続いて、図6(c)に示すように、ゲート酸化膜33の上を通るゲート電極34を形成した後、ゲート電極34の両側方のシリコン基板31にn型不純物を導入してソース層35sとドレイン層35dを形成する。このようにして形成されたMOSトランジスタにおいて、ゲート電極34寄りのドレイン層35dの端部に電界が集中してホットエレクトロンが生じ、そのホットエレクトロンがゲート酸化膜33に注入されても、ゲート酸化膜33中では Si-D 又は Si-OD の結合が切れ難いので、ダングリングボンドが生じ難い。これは、ゲート酸化膜33を形成する際に重水素をゲート酸化膜33中に多く取り込まれるようにしたからである。

【0032】これにより、ホットエレクトロンはゲート酸化膜33を抜けてゲート電極34に移動するので、ゲート酸化膜33中の電荷量が殆ど変わらず、閾値電圧の変動は抑制される。

(第4実施形態) 図7は、誘電体膜を形成した直後にその表面を重水素の蒸気を用いて酸化する工程を示すものであり、図1又は図5に示すような酸化装置を用いて行われる。図7において、図1と同一符号は同一要素を示している。

【0033】このような酸化装置において、表面に誘電体膜14が形成されたシリコンウェハ10がウェハキャリア3上に載置されている。その誘電体層14としては、例えば、化学気相成長法(CVD法)によって形成されたシリコン酸化膜(SiO_2 膜)、酸化窒化シリコン膜(Si_3N_4)、シリコン窒化膜(Si_3N_4)又はタンタル酸化膜(TaO)などがある。

【0034】そのような誘電体膜14を800℃程度に加熱し、その表面に第1又は第2実施形態に示した条件で発生させた重水の蒸気を誘電体層14の表面に供給する。これにより誘電体膜14の少なくとも表面には重水

素と酸素が結合した分子を含む層15が形成されることになる。ところで、既に酸化されているシリコンウェハ10表面の酸化シリコンよりなる誘電体層14を、重水を含む雰囲気中で再酸化することは、層15の中にSi-O D結合やSi-D結合が形成されるので、第1実施形態と同様に、その層15に電子や正孔が注入されても、膜15の中の原子間の結合が切れにくくなって、電子や正孔が捕獲されにくくなる。

【0035】誘電体膜14となるシリコン窒化膜、酸化窒化シリコン膜、酸化シリコン膜又はタンタル酸化膜をCVD法によって形成する場合には、水素原子を含むガスをを用いることになるので、誘電体膜14中には水素が多く含まれる。そこで、重水の蒸気を含む雰囲気ですれらの誘電体膜14を酸化すると、その中の余分な水素や水分が抜けるし、その中に適度なSi-D結合やSi-O D結合が形成される。

【0036】また、誘電体層14を不活性雰囲気中でアニールした後に、重水の蒸気で再酸化すれば、アニールによって予め誘電体層14内の余分な水分や水素を抜くことができるので、少なくとも表面に形成される酸化層15内のSi-O D結合やSi-D結合の数を増やしてさらに原子間結合を切れ難くすることができる。

(その他の実施形態) 上記したように、重水を用いて得た酸化膜に含まれるSi-O D結合やSi-D結合の数が多い場合には、不活性ガス中でアニールして、その数を適当に抜くことができる。

【0037】また、シリコン酸化膜を重水の蒸気を含む雰囲気中でアニールして再酸化すると、シリコン酸化膜中あるいはシリコン/酸化膜界面にSi-DやSi-O Dの結合が形成される。なお、上記したように重水によって形成された酸化膜は、シリコン基板の表面に形成してもよいし、或いは、その他の層の上に形成してもよい。

【0038】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、重水の蒸気を含む雰囲気中で半導体層を酸化して酸化膜を形成したので、その酸化膜中には、重水とシリコン(Si)には重水素(D)又は重水酸基(OD)が結合して存在しており、ホットキャリアに対して結合が切れにくくなっている。

【0039】したがって、酸化膜の成長の際に重水の蒸気を用いることにより、酸化膜中のSi-Dの結合、Si-O Dの結合が増えるので、そのような酸化膜をゲート酸化膜として使用すると、ホットエレクトロン耐性が大きくなり、ゲート酸化膜中の電子や正孔の変動を抑制して閾値電圧の変動を少なくできる。なお、Si-Dの結合、Si-O Dの結合が多すぎる場合には、アニールによってSi-D、Si-O Dを減らすことができる。

【0040】また、本発明によれば、重水の蒸気を用いて誘電体膜を酸化すると、その誘電体膜に含まれている水素が抜けてSi-Dの結合、Si-O Dの結合が形成されるので、そのような酸化された誘電体膜をコンデンサの誘電体膜として用いると、その界面準位の発生を抑制できる。なお、誘電体膜を予めアニールしておけば、水素の抜けが促進され、Si-Dの結合、Si-O Dの結合が形成が容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態の酸化に使用する装置を示す構成図である。

【図2】本発明の第1実施形態により形成した酸化膜と、従来方法により形成した酸化膜の酸化時間と膜厚との関係を示す図である。

【図3】本発明の第1実施形態と従来方法により形成した酸化膜のトラップ密度を示す図であり、図中縦軸は対数目盛である。

【図4】本発明の第1実施形態と従来方法により形成した酸化膜にキャリアを注入した後のトラップ密度を示す図であり、図中縦軸は対数目盛である。

【図5】本発明の第2実施形態の酸化に使用する装置を示す構成図である。

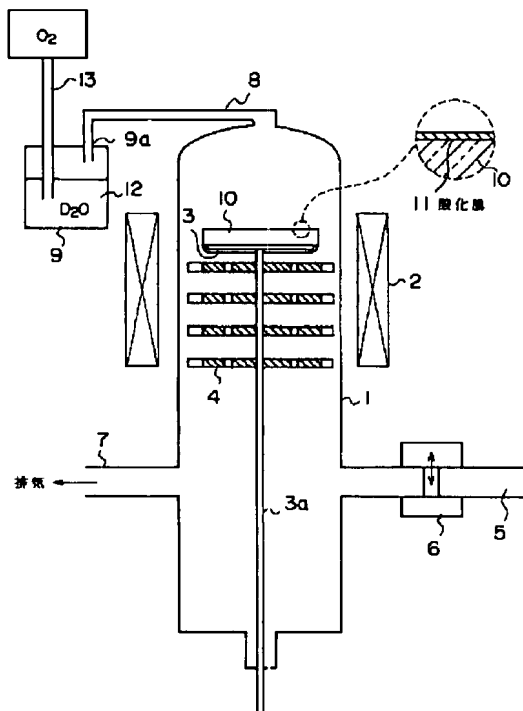
【図6】本発明の第1又は第2実施形態の酸化方法の工程を含めたMOSトランジスタの形成工程を示す断面図である。

【図7】本発明の第4実施形態の酸化に使用する装置を示す構成図である。

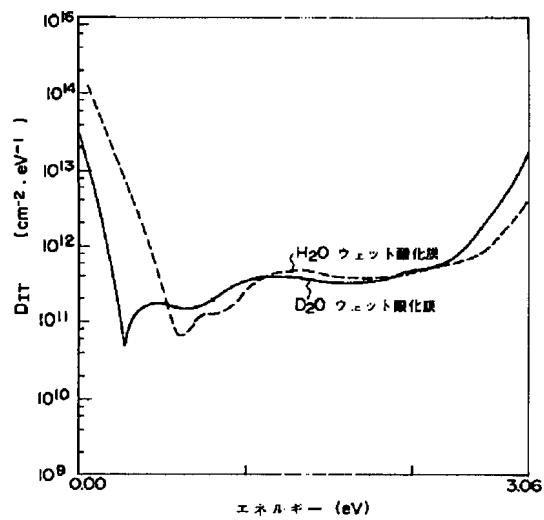
【符号の説明】

- | | |
|----|-------------|
| 1 | 酸化炉 |
| 2 | ヒータ |
| 3 | ウェハキャリア |
| 4 | バツファ板 |
| 5 | ウェハ搬送室 |
| 6 | ゲートバルブ |
| 7 | 排気管 |
| 8 | 蒸気導入管 |
| 9 | バブリング槽 |
| 10 | ウェハ |
| 11 | 酸化膜 |
| 12 | 重水の液 |
| 14 | 誘電体膜 |
| 15 | 層 |
| 20 | 重水素パイロジェニック |
| 21 | 第1の管 |
| 22 | 第2の管 |
| 23 | 噴射管 |

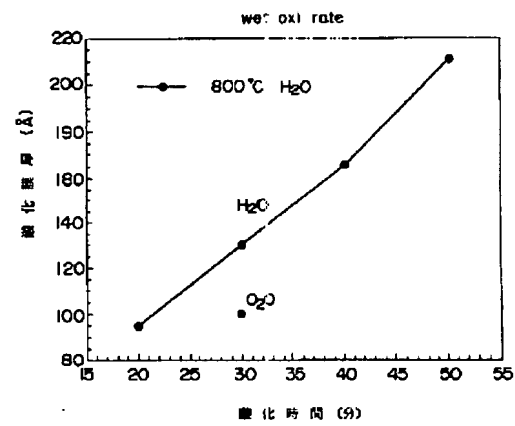
【図1】



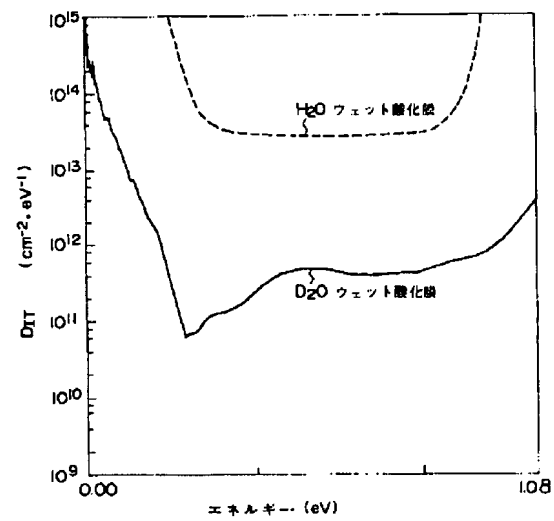
【図3】



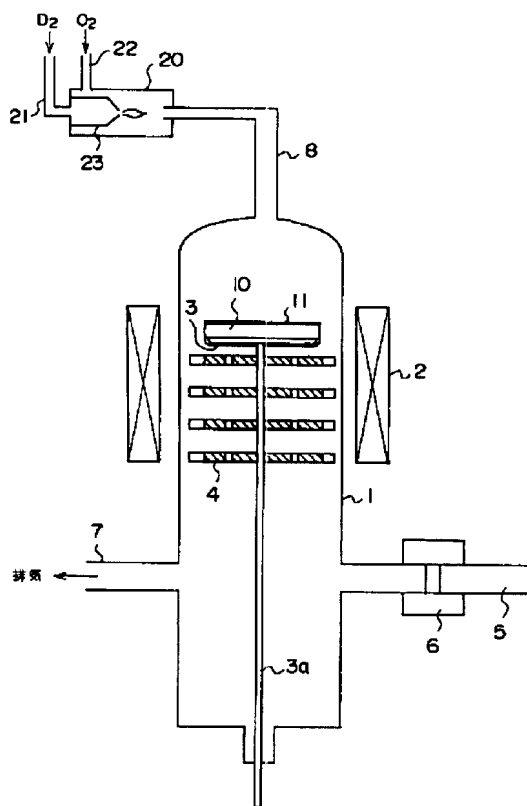
【図2】



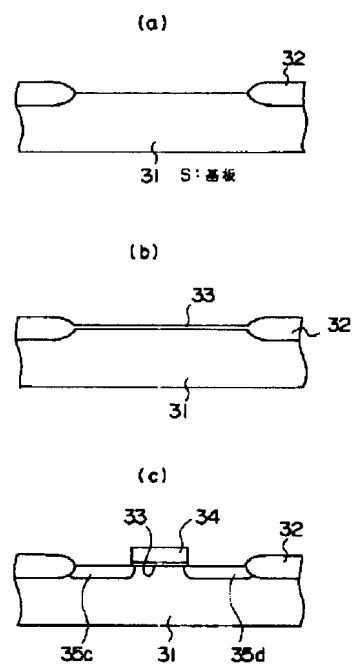
【図4】



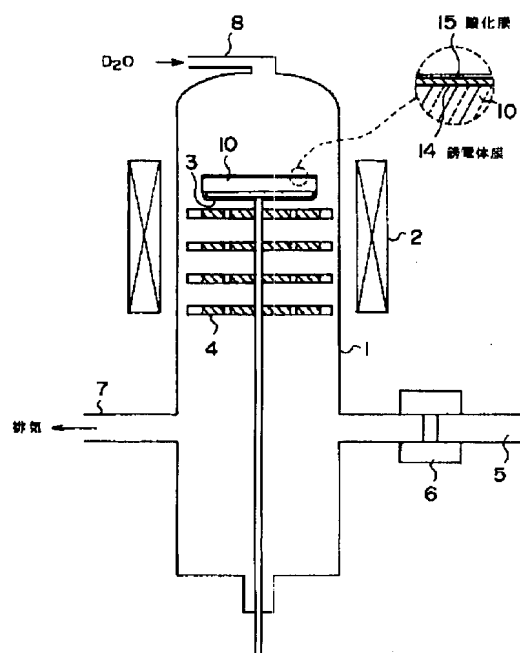
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 L 27/092

識別記号

F I